

9/936568
PCT/EP 00 / 01065
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 1714

EP00/01065

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Bescheinigung

REC'D 08 MAR 2000	
WIPO	PCT

④

TC 1700

AUG 07 2003

RECEIVED

Die Anmelderin W.R. Grace & Co.-Conn. in New York, N.Y./V.St.A. hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"BADGE-freie Dosenbeschichtung"

am 16. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 09 D 167/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 12 794.8

Hcl6

W. R. Grace & Co. Conn.
1114 Avenue of the Americas
New York
New York 10036
U.S.A.

(P 50171 ja:dm)
März 1999

BADGE-freie Dosenbeschichtung

Hintergrund der Erfindung

Metallbehälter zur Aufnahme von Lebensmitteln und Getränken weisen im allgemeinen eine Beschichtung oder mehrere Beschichtungen auf, um den Kontakt zwischen dem eingefüllten Produkt und dem Metall zu verhindern. Dies geschieht, um die Korrosion des Metalls durch das Produkt und jegliche nachteilige Einwirkungen auf die Qualität des Produkts zu verhindern oder zu minimieren. Zur Herstellung von Behältern dieses Typs wie Stahl- oder Zinn-dosen, werden Metallbahnen verwendet, die vor ihrer Formung (wie für dreiteilige Dosenherstellung) oder Deformation (wie für Tiefziehverfahren) mit geeigneten Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden. Zur Herstellung von Dosen für Lebensmittel und Getränke werden Beschichtungen benötigt, die extrem flexibel sind und ein geringes Maß an Toxizität aufweisen.

Beschichtungen des Epoxy-Phenol-Typs wurden als Lacke auf Metall Dosenmaterial (z.B. für dreiteilige Dosen) aufgetragen und zur Lieferung von Beschichtungen mit guter Beständigkeit gegenüber aggressiven eingefüllten Produkten, guten mechanischen Eigenschaften und guter Metallhaftung gebacken. Allerdings enthalten viele dieser Verbindungen 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan-bis(2,3-epoxypropyl)-ether (oder dessen Homologe), auch bekannt als Bisphenol-A-Diglycidyl-Ether oder "BADGE" (Bisphenol-A-Di-Glycidyl-Ether).

Eine erfindungsgemäße Aufgabe ist es, eine neue Dosenbeschichtung zu liefern, die im wesentlichen frei von BADGE (und Komponenten vom BADGE-Typ) ist. BADGE-enthaltende Formulierungen werden in einigen Staaten nicht zur Verwendung bei der Verpackung von Lebensmitteln freigegeben. Zur Zeit erhältliche Beschichtungen vom Polyester-Typ, wie mit Harzen vom Amino-Typ oder Isocyanat-Typ vernetzte, werden an der Außenseite von dreiteiligen Dosen verwendet, halten jedoch nicht der Verarbeitung in Kontakt mit Lebensmitteln stand, oder erfüllen Lebensmittelgesetze nicht, und liefern daher noch keine alternative Beschichtungsformulierung. Angesichts der vorgenannten Nachteile des Standes der Technik, wird eine neue Dosenbeschichtung benötigt, die im wesentlichen BADGE-frei (und ebenso PVC-frei) ist.

Zusammenfassung der Erfindung

Zur Überwindung der Nachteile des Standes der Technik, liefert die vorliegende Erfindung eine Beschichtung für bahnförmige Metallsubstrate wie Metalldosen oder Metalldosenmaterial, die im wesentlichen BADGE-frei ist.

Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe ist es, eine Beschichtung zu liefern, die im wesentlichen frei von Polyvinylchlorid (PVC) ist.

Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe ist es, Metalldosenbeschichtungen zu liefern, die geeignete Flexibilität aufweisen und sicher sind, wenn sie in Kontakt mit Lebensmitteln verarbeitet werden. Die Beschichtungen sollten sowohl für dreiteilige Dosen, als auch für tiefgezogene Metalldosen geeignet sein.

Eine beispielhafte erfindungsgemäße Beschichtung umfaßt (a) ein Polyesterharz (20-50 Gew.%), (b) ein Resolharz (1-15 Gew.%) und (c) eine Lösungsmittel-Komponente (35-79 Gew.%), wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtung sind, die Beschichtung im wesentlichen frei von Bis-

phenol-A-Diglycidyl-Ether und Bisphenol-F-Diglycidyl-Ether (z.B. "BADGE"- oder "BADGE-Typ"-Komponenten) und vorzugsweise auch im wesentlichen frei von Polyvinylchlorid sind. In weiter bevorzugten Ausführungsformen umfaßt die Beschichtung ein Schmiermittel (0,1-2 Gew.%) und Säurekatalysator (0-2 Gew.%).

Weitere erfindungsgemäße Vorteile und Merkmale werden nachfolgend diskutiert.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Alle hier gelieferten Gewichtsprozent-Angaben sind auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung einschließlich Lösungsmittel.

Wie oben zusammengefaßt, umfassen beispielhafte erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen: (a) ein Polyesterharz in einer Menge von 20-50 Gew.%, (b) ein Resolharz in einer Menge von 1-15 Gew.%, das ein Kondensationsprodukt umfaßt, welches aus einem Phenol oder dessen Homologen und Formaldehyd hergestellt ist, sowie (c) ein Lösungsmittel in einer Menge von 35-79 Gew.%, wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtung sind, und die Beschichtungszusammensetzungen im wesentlichen frei von Bisphenol-A-Diglycidyl-Ether ("BADGE") und Bisphenol-F-Diglycidyl-Ether (eine "BADGE-Typ"-Komponente) sind.

Der Ausdruck "im wesentlichen frei", wie er im Zusammenhang dieser Anmeldung verwendet wird, bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen keine BADGE-, BADGE-Typ-Komponente oder PVC enthalten, oder zumindest nicht mehr als eine minimale Menge dieser Komponenten, z.B. weniger als 0,001 Gesamt-Gew.%.

Eine beispielhafte erfindungsgemäße Polyesterharz-Komponente umfaßt (a) Trimethylolpropan in einer Menge von 0,1-10 Gew.%,

bevorzugter 1-7 Gew.%; Neopentylglycol in einer Menge von 15-30 Gew.%, bevorzugter 20-25 Gew.%; mindestens ein anderes Polyol (z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol) in einer Menge von 5-20 Gew.%, bevorzugter 10-15 Gew.%; Phthalsäure (einschließlich Iso- und Terephthalsäure) in einer Menge von 20-60 Gew.%, bevorzugter 20-25 Gew.%; sowie Adipinsäure in einer Menge von 10-35 Gew.% und bevorzugter 15-20 Gew.%. Es wird vermutet, daß ein kommerziell erhältliches Polyesterharz, erhältlich von DSM-Resins, Zwolle, Niederlande, unter dem Handelsnamen URALAC XP 8481 SN zur Verwendung als Polyesterharz-Komponente (a) in der vorliegenden Erfindung geeignet ist.

Die Resolharz-Komponente (b) kann als ein Kondensationsharz gekennzeichnet werden, daß aus einem Phenol oder Phenol-Homologen (Phenol, Butylphenol, Kresol, Xylenol, Bisphenol-A) und Formaldehyd hergestellt ist. Vorzugsweise umfaßt das Resolharz Bisphenol-A, Butylphenol, Xylenol oder eine Mischung derselben sowie Formaldehyd. Für zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet gehaltene, kommerziell erhältliche Resolharze sind von Vianova Resins, Deutschland, unter dem Handelsnamen PHENODUR PR 401 und von der Deutschen Shell Chemie, Deutschland, unter dem Handelsnamen EPICURE DX 200 erhältlich.

Die Harze können in einem Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung solvatisiert werden, beispielsweise in n-Butanol und/oder Butylcellosolve[®] oder anderen für Dosenbeschichtungen verwendeten konventionellen Lösungsmitteln. Das Harz kann mit einem Alkohol (z.B. Butanol) verethert werden und in dem Lösungsmittel oder der Lösungsmittelmischung solvatisiert werden. Andere zur Solvatisierung des Polyesters und der Resolharze verwendbare, bekannte Lösungsmittel schließen aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Aromatic 100 oder Aromatic 150), Glycol-ether/Glycoletheracetat (z.B. Methoxypropanol-Butylcellosolve[®]-Acetat, Methoxypropylacetat), Alkohole (z.B. Isobutanol, Diacetone-Alkohol), Ketone (z.B. Methylisobutylketon, Isphoron) oder Ester ein (z.B. Butylacetat, zweiwertige Ester). In anderen bei-

spielhaften erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen werden mindestens zwei verschiedene Lösungsmittel verwendet, die vorzugsweise unterschiedliche Siedebereiche aufweisen.

5 Vorzugsweise umfaßt die Beschichtungszusammensetzung ferner ein Schmiermittel, das in einer in Lösungsmittel dispergierten festen Form vorliegt. Das Schmiermittel kann in der Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von 0,1-2 Gew.%, bevorzugter 0,1-1 Gew.% vorliegen. Beispielhafte Schmiermittel können Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), PTFE, Lanolin, Karnaubawachs und Petrolatum umfassen. Vorzugsweise umfaßt das Schmiermittel PE, PP oder PTFE oder eine Mischung derselben.

10



15

Bevorzugte Beschichtungszusammensetzungen umfassen auch mindestens einen Katalysator, vorzugsweise einen sauren Katalysator wie Sulfonsäure (z.B. Paratoluol-Sulfonsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure), Phosphorsäure und Phosphorsäureester (z.B. Phosphorsäure-Monobutylester) in einer Menge von 0,05-2,0 Gew.%, bevorzugter in einer Menge von 0,05-1,0 Gew.%.

20

Daher umfaßt eine bevorzugte erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung Polyesterharz (fest) (20-50 Gew.%), Resolharz (fest) (1-15 Gew.%), ein Schmiermittel (fest) (0,1-2 Gew.%), einen sauren Katalysator (0-2 Gew.%) und ein Lösungsmittel (35-79 Gew.%), wobei alle Prozentangaben auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung sind.

25



30

Die Beschichtung kann z.B. durch Walzenbeschichtung oder Sprühbeschichtung auf ein Metallsubstrat oder eine Metallplatte für eine Dose aufgebracht werden, oder sie kann durch diese Mittel auf eine geformte Dose aufgebracht werden. Die bevorzugte Aufbringung erfolgt durch Walzenbeschichtung auf das flache Metall vor Bildung der Dose. Bevorzugte Gewichte der Beschichtungsschicht sind 2-15 g/m² und bevorzugter 3-8 g/m². Nach Aufbringung sollte die Beschichtung bei 180°C-210°C, bevorzugter bei 190°C-205°C 6-20 Minuten, bevorzugter 8-13 Minuten gehärtet werden.

35

Beispiel 1

5 Eine beispielhafte erfindungsgemäße Dosenbeschichtungszusammen-
setzung kann wie folgt hergestellt und aufgetragen werden. Eine
Beschichtungscharge kann wie folgt unter Verwendung eines Mi-
schers hergestellt werden, der die folgenden Komponenten in eine
genügend homogene Zusammensetzung mischen kann. Das Polyester-
harz, das Trimethylolpropan, Neopentylglycol sowie andere vorher
10 beschriebene Polyole umfaßt, wird vorzugsweise zuerst in einer
Menge von 40-85 Gew.% und bevorzugter 69-80 Gew.% (auf Basis des
Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung) in den Mischer
gegeben. Das Polyesterharz war URALAC XP 8481 SN (von DSM Re-
sins), das in einer Lösungsmittelmischung solvatisiert wurde,
15 die SOLVESSO 150 und Butylcellosolve[®] umfaßte (wobei die Lösu-
ngsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 verwendet wurden).
SOLVESSO 150 - aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ist
von Exxon Chemical erhältlich und es wird vermutet, daß es einen
Siedebereich von 186-210°C aufweist. Butylcellosolve[®] ist eben-
20 falls als Butylglycol bekannt (z.B. Ethylenglycol-Monobutylet-
her).

25 Wenn einmal das Polyesterharz in den Mischer eingebracht worden
ist, können die anderen Komponenten somit anschließend während
des Mischens wie folgt eingebracht werden:

Bevorzugter Bereich % (Gesamtgewicht)	Bevorzugterer Bereich % (Gesamtgewicht)	Komponente	Beschreibung der Komponente
40 - 85	60 - 80	Polyester-Harz	URALAC XP 8481 (welches aus etwa 50% Harzkomponenten in SOLVESSO 150/Butylcellosolve [®] 4:1 besteht)
4 - 25 %	6 - 15%	Resolharz	PHENODUR PR 401, 70% in Butanol
0 - 25 %	3 - 8 %	Methoxypropylacetat	Optionales zusätzliches Lösungsmittel
0 - 25 %	3 - 8 %	Butyl-Cellosolve [®] -Acetat	Optionales zusätzliches Lösungsmittel
0 - 25 %	3 - 10 %	aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel	Optionales zusätzliches Lösungsmittel (z.B. SOLVESSO 100 von Exxon)
0 - 5 %	0,5-2,0%	Mischung von Methoxypropanol und Phosphorsäure	Optionales zusätzliches Lösungsmittel, bei dem die Komponenten vorzugsweise 4:1 verwendet werden
0,5-5,0%	0,8-3,0%	Schmiermittel in Lösungsmittel	Schmiermittel wie PTFE (fest) kann verwendet werden, wenn es in Lösungsmitteln solvatisiert wird, z.B. SOLVESSO 100 und Butylcellosolve [®] in einem Verhältnis von 1:1:1

Beispielhafte, erfindungsgemäß verwendbare Schmiermittel sind PFTE (Polytetrafluorethylen), das mit Polyethylenwachs modifiziert, feinstgemahlen wurde (z.B. besonders fein), und sind erhältlich von Lanco Wax unter der Bezeichnung "TF 1780 EF".

Ebenfalls erhältlich von Lanco Wax ist ein Polyethylen/Polypropylen-Schmiermittel unter der Bezeichnung "PP 1350 FF", das auch erfindungsgemäß geeignet ist. Das in fester Form vorliegende Schmiermittel sollte mit einem geeigneten Lösungsmittel oder mit geeigneten Lösungsmitteln wie SOLVESSO 100 (ein Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoff-Basis von Exxon) und Butylcellosolve[®] in

11.02.00

- 8 -

geeigneten Mengen gemischt werden, um Agglomerisierung des Schmiermittels in der Mischung zu verhindern.

5 Sobald eine homogene Mischung der Beschichtungskomponenten erhalten ist, kann sie beispielsweise auf Dosenmaterial aus Stahl oder Aluminium beschichtet werden und bei etwa 200°C vorzugsweise 12-15 Minuten gebacken werden. Somit wird eine BADGE-freie Beschichtung erhalten.

10 Die vorgehende Beschreibung wurde nur zur Illustrierung geliefert und soll die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen dargestellt ist, nicht einschränken.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung für in einen Behälter formbares Metall, die:

- a) ein Polyesterharz in einer Menge von 20-50 Gew.%,
- b) ein Resolharz in einer Menge von 1-15 Gew.%, das ein Kondensationsprodukt umfaßt, welches aus einem Phenol oder dessen Homologen sowie Formaldehyd hergestellt ist, und
- c) eine Lösungsmittelkomponente in einer Menge von 35-79 Gew.% umfaßt, wobei alle vorstehenden Gewichtsprocente auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung sind, und

die Beschichtungszusammensetzung im wesentlichen frei von Bisphenol-A-Diglycidylether, Bisphenol-F-Diglycidylether, deren Homologen und Polyvinylchlorid ist.

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, die weiterhin mindestens ein Schmiermittel umfaßt.
3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, bei dem das Schmiermittel Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen oder eine Mischung derselben umfaßt.
4. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-3, bei der das Polyesterharz Trimethylolpropan in einer Menge von 0,1-10 Gew.%, Neopentylglycol in einer Menge von 15-30 Gew.%, mindestens ein anderes Polyol in einer Menge von 5-20 Gew.%, eine Phthalsäure in einer Menge von 20-60 Gew.% sowie Adipinsäure in einer Menge von 10-35 Gew.% umfaßt.

421.02.00

- 10 -

5. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-4, bei der das Resolharz ein Kondensationsprodukt ist, das aus Phenol, Butylphenol, Kresol, Xylenol, Bisphenol-A oder einer Mischung derselben hergestellt ist.
6. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 5, bei der das Resolharz Bisphenol-A, Butylphenol und Xylenol oder eine Mischung derselben umfaßt.
7. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-6, bei der das Lösungsmittel einen aromatischen Kohlenwasserstoff, ein Glycolether/Glycoletheracetat, n-Butanol, einen aromatischen Kohlenwasserstoff, ein Glycolether/Glycoletheracetat, einen Alkohol, einen Ester oder eine Mischung derselben umfaßt.
8. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-7, die ein in einem Lösungsmittel dispergiertes Polyesterharz (20-50 Gew.%), ein in einem Lösungsmittel gelöstes Resolharz (1-15 Gew.%), ein in mindestens einem Lösungsmittel dispergiertes Schmiermittel in fester Form (0,1-2 Gew.%), einen sauren Katalysator (0-2 Gew.%) umfaßt, und das Lösungsmittel oder die Lösungsmittel geeignet sind, um die Harze und das Schmiermittel zu solvatisieren, wobei alle Prozent-Angaben auf Basis des Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung sind.
9. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, bei der der Polyester und das Resolharz unter Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Lösungsmitteln kombiniert sind.
10. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-9, bei der die Beschichtung auf einem Metallsubstrat beschichtet ist.

421.02.00

- 11 -

11. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Polyesterharz Trimethylolpropan und Neopentylglycol umfaßt, das Resolharz ein Kondensationsharz umfaßt, das aus einem Phenol oder Phenol-Homologen sowie Formaldehyd hergestellt ist, mindestens ein Schmiermittel Polyethylen, Polypropylen, PTFE, Lanolin, Karnaubawachs, Petrolatum, oder eine Mischung derselben umfaßt, sowie mindestens zwei verschiedene Lösungsmittel.
12. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 11, bei der mindestens eines der zwei verschiedenen Lösungsmittel ein Lösungsmittel vom aromatischen Kohlenwasserstoff-Typ umfaßt.
13. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12, bei der die Zusammensetzung mindestens zwei verschiedene Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedebereichen umfaßt.
14. Beschichtetes Metallsubstrat, umfassend eine Metallbahn mit der Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-13.
15. Beschichteter Dosenkörper mit der Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-13.
16. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, die weiterhin mindestens einen Katalysator umfaßt.

421.02.00

Zusammenfassung

Eine beispielhafte erfindungsgemäße Beschichtung, die als eine Innenbeschichtung für Metalldosen verwendbar ist, umfaßt (a) ein Polyesterharz, (b) ein Resolharz und (c) ein Lösungsmittel, wobei die Beschichtung im wesentlichen frei von Bisphenol-A-Diglycidyl-Ether und Bisphenol-F-Diglycidyl-Ether (z.B. "BADGE"- oder "BADGE-Typ"-Komponenten) und vorzugsweise ebenfalls im wesentlichen frei von Polyvinylchlorid ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)